

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 06 316 A 1

51 Int. Cl. 6:
A 62 D 3/00
B 27 K 5/00

21 Aktenzeichen: 196 06 316.7
22 Anmeldetag: 21. 2. 96
43 Offenlegungstag: 28. 8. 97

DE 196 06 316 A 1

71 Anmelder:
Ökologische Sanierungs- und
Entwicklungsgesellschaft mbH, 06749 Bitterfeld, DE
74 Vertreter:
Tragsdorf, B., Dipl.-Ing. Pat.-Ing., Pat.-Anw., 06844
Dessau

72 Erfinder:
Reinhardt, Petra, Dr.rer.nat., 06847 Dessau, DE;
Lange, Christine, Dipl.-Ing., 06792 Sandersdorf, DE;
Meiler, Helga, Dipl.-Chem., 06766 Bobbau, DE;
Weck, Marion, Dipl.-Chem., 06792 Sandersdorf, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 44 12 237 A1
DE 42 23 029 A1
DE 34 03 810 A1
EP 29 895 A1
WO 94 01 260

54 Verfahren zur Behandlung von mit organischen Schadstoffen kontaminiertem Holz

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von mit organischen Schadstoffen kontaminiertem Holz oder Holzabfällen durch Extraktion mittels eines organischen Lösungsmittels.

Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik soll ein Verfahren geschaffen werden, mit dem es möglich ist, die organischen Schadstoffe nahezu vollständig zu entfernen, das umweltverträglich ist und bei dem nur geringe Mengen an Abfall anfallen.

Als Lösung wird ein zweistufiges Verfahren vorgeschlagen, bei dem

a) das zerkleinerte Holz in einer ersten Verfahrensstufe mit einem Lösungsmittel aus der Gruppe der 2-Pyrrolidone oder γ -Butyrolacton einzeln oder als Gemisch oder einem Gemisch eines oder mehrerer dieser Lösungsmittel mit Wasser mit einem Lösungsmittelanteil von > 50% während einer Zeitdauer von mindestens 8 Stunden in einem Behälter ein- oder mehrmals behandelt wird, wobei nach jeder Behandlung das verunreinigte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgetrennt wird und

b) das noch mit dem Extraktionsmittel beladene Holz in einer zweiten Verfahrensstufe auf eine Temperatur von mindestens 75°C erhitzt wird und diese Temperatur während einer Zeitdauer von mindestens einer Stunde aufrechterhalten wird.

Mit dieser Verfahrensweise wird eine sehr hohe Dekontaminationsrate von über 90% erreicht.

DE 196 06 316 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von mit organischen Schadstoffen kontaminiertem Holz oder Holzabfällen durch Extraktion mittels eines organischen Lösungsmittels.

Die Entsorgung von mit chemischen Substanzen belastetem Altholz bereitet in der Praxis erhebliche Probleme. Bekannte Verfahren sind u. a. die Verbrennung des kontaminierten Holzes in Sonderverbrennungsanlagen oder die Deponierung in Sondermülldeponien, die ein großes Deponievolumen erfordert und erhebliche Deponiekosten verursacht. Bei der Verbrennung wird der Rohstoff Holz vernichtet und die anfallenden Abgase müssen einer speziellen Reinigung unterzogen werden.

Zum Schutz vor Verwitterung wurde Holz seit vielen Jahrzehnten mit Holzschutzmitteln behandelt. In der Industrie verwendete Hölzer enthalten oft noch Rückstände aus der Produktion, z. B. Altöl oder Substanzen aus der chemischen Synthese. Ein in der Praxis sehr häufig angewendetes Holzschutzmittel ist Teeröl.

Ein erheblicher Teil an Eisenbahnholzschwellen wurde z. B. mit einem Holzschutzmittel auf der Basis von Teeröl behandelt. Das Naturprodukt Teeröl besteht aus einer Vielzahl chemischer Substanzen, hauptsächlich aromatischen Kohlenwasserstoffen (Naphthaline, Diphenyl, Fluoranthene, Pyren) sowie N-haltigen Heterocyclen (Pyridin, Chinoline, Isochinoline) und Phenolen.

Neben Eisenbahnholzschwellen wurden vor allem auch Maste und Holzpfähle mittels Über- oder Unterdruck mit Teeröl durch eine Kesselimprägnierung behandelt. Dadurch wurde eine große Eindringtiefe und eine sehr gute Haftung des Teeröls im Holz erzielt. Die Entfernung des Teeröls erweist sich in derartigen Fällen als besonders schwierig. Zu berücksichtigen ist dabei, daß das Teeröl kanzerogene Eigenschaften aufweist und im Falle einer Verwertung des Holzes vollständig entfernt werden muß.

Es sind bereits verschiedene Verfahren zur Behandlung von kontaminiertem Holz mit Extraktionsmitteln bekannt.

In der EP-A1-0 298 951 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem das zerkleinerte Holz mit einem Lösungsmittelgemisch behandelt wird, das zumindest einen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff und zumindest eine polare aliphatische und/oder cycloaliphatische Verbindung enthält.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht vor allem darin, daß die verwendeten Lösungsmittel aus sicherheitstechnischen Gründen in der Praxis nur schwierig zu handhaben sind.

Aus der WO 94/01 260 ist bekannt, daß das Holz in einer Suspension aus Wasser, einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel mit einem niedrigeren Siedepunkt als Wasser in einer Zentrifuge behandelt und die verunreinigte Suspension aufbereitet wird. Der Einsatz von niederen Alkoholen oder Aceton, wie angegeben, ist technologisch mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden und auch aus toxikologischer Sicht bedenklich. In der DE-A1-41 27 777 ist ein Verfahren zur Entsorgung von mit Teer imprägniertem Holz beschrieben, bei dem das Holz einer Wärmebehandlung bei Temperaturen von 400°C bis 700°C unterzogen wird und ein holzkohleartiges Produkt entsteht. Der aus der Gasaustrittsöffnung des Behälters austretende Qualm wird abgefangen. Diese Art der Entsorgung ist aus umweltschutztechnischen Gründen in der Praxis nicht umsetzbar.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfah-

ren zur Behandlung von mit organischen Schadstoffen kontaminiertem Holz zu schaffen, mit dem es möglich ist, die organischen Schadstoffe nahezu vollständig zu entfernen, das umweltverträglich ist und bei dem nur geringe Mengen an Abfall anfallen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Weitere Verfahrensvarianten sind in den Ansprüchen 2 bis 12 angegeben. Durch die vorgeschlagene ein- oder mehrstufige Extraktion mit einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch aus der Gruppe der 2-Pyrrolidone oder γ -Butyrolacton, gegebenenfalls auch als Lösungsmittelwassergemisch, in Verbindung mit einer nachträglichen thermischen Behandlung wird eine sehr hohe Dekontaminationsrate von über 90% erreicht. International erfolgt die Angabe des Teeröls als Summe oder Einzelangabe der 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe entsprechend Environmental Protection Agency (EPA). Die Bestimmung der PAK-Werte erfolgt nach der HPLC (High Pressure Liquid Chromatographie) Methode. Als Dekontaminationsrate werden die ermittelten PAK-Werte (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) im Verhältnis zum Ausgangswert angegeben.

Die genannte Verfahrensstufe a) bildet die Hauptdekontamination und die Verfahrensstufe b) wird als Nachdekontamination bezeichnet. Es hat sich herausgestellt, daß als Lösungsmittel 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) sehr gut geeignet ist, um die organischen Schadstoffe aus dem kontaminierten Holz herauszulösen.

Das kontaminierte Holz muß vor der Behandlung erst zerkleinert werden, z. B. auf eine Größe von 1 cm bis 12 cm Länge, mittels Schredder oder Mühle.

Das Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch kann im Kreislauf gefahren werden. Nach Erreichen der Löslichkeitsgrenze wird dieses destillativ aufgearbeitet. Dadurch kann der Lösungsmittelverbrauch auf einen relativ niedrigen Wert gehalten werden. Der anfallende Destillationsrückstand ist mengenmäßig gering und muß entweder als Sondermüll deponiert oder in einer Sondermüllverbrennungsanlage verbrannt werden. Als Lösungsmittel können z. B. 2-Pyrrolidon, N-Methyl- und N-Ethyl-2-pyrrolidon sowie 3-Methyl- oder 5-Methyl-2-pyrrolidon eingesetzt werden. Die Lösungsmittel können sowohl einzeln oder auch als Gemisch zum Einsatz kommen. Es kann auch ein Lösungsmittelwassergemisch mit einem Lösungsmittelanteil von größer als 70% verwendet werden. In der Verfahrensstufe b) werden durch die thermische Behandlung die noch im Holz befindlichen Lösungsmittelreste mit Restkontaminat vollständig ausgetrieben. In praktischen Versuchen wurde u. a. teerölbelastetes Holz nach diesem Verfahren behandelt. Nach Beendigung der abschließenden thermischen Behandlung konnte z. B. der PAK-Gehalt von ca. 5600 mg/kg als Ausgangswert auf ca. 19 mg/kg gesenkt werden, was einer Dekontaminationsrate von 99,7% und der natürlichen Belastung von Holz mit PAK entspricht.

Das dekontaminierte Holz kann aufgrund der niedrigen PAK-Belastung als Sekundärwerkstoff einer weiteren Verwendung, z. B. als Mulchmaterial, zugeführt werden. Das Verfahren ist umweltfreundlich. Das verwendete Lösungsmittel ist weder toxisch noch brennbar und läßt sich großtechnisch einfach handhaben. Im Gegensatz zu anderen Lösungsmitteln sind das NMP und das 2-Pyrrolidon biologisch abbaubar.

Das Verfahren ist in seiner praktischen Anwendung nicht auf den Schadstoff Teeröl beschränkt und kann

auch zur Entfernung anderer organischer Schadstoffe, wie z. B. 2-Naphthol, aus Holzabfällen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird im folgenden an vier Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Teerölbelastetes Holz (Eisenbahnholzschwellen) wird auf eine Größe von 1 cm bis 12 cm Länge zerkleinert und in einer Menge von 1 kg in einen verschließbaren, beheizbaren Behälter mit einem Nutzvolumen von 10 l gegeben. Der PAK-Wert des kontaminierten Holzes beträgt 5616 mg/kg Holz. In den Behälter werden 5 l des Lösungsmittels 2-Pyrrolidon gegeben und das im Lösungsmittel getränkte Holz wird 9 Stunden stehen gelassen. Danach wird das Lösungsmittel aus dem Behälter abgelassen und das kontaminierte Holz wird einer thermischen Behandlung unterzogen. Der Behälter wird unter Normaldruck innerhalb von 30 Minuten auf eine Temperatur von 180°C erwärmt. Danach wird das im Behälter befindliche Holz weiter eine Stunde lang bei einer Temperatur von 180°C und einem Unterdruck von $10 \cdot 10^2$ Pa behandelt. Der während der thermischen Behandlung sich bildende Lösungsmitteldampf wird abgezogen, kondensiert und das Kondensat wird der Verfahrensstufe der destillativen Aufarbeitung des Lösungsmittels zugeführt. Nach Abschluß der thermischen Behandlung wird das gereinigte Holz aus dem Behälter entnommen. Der PAK-Wert des gereinigten Holzes beträgt 22 mg/kg Holz. Dieser Wert entspricht einer Dekontaminationsrate von 99,6%.

Beispiel 2

Teerölbelastetes Holz (Eisenbahnholzschwellen) wird auf eine Größe von 1 cm bis 12 cm Länge zerkleinert und in einer Menge von 0,5 kg in einen verschließbaren, beheizbaren Behälter mit einem Nutzvolumen von 5 l gegeben. Der PAK-Wert des kontaminierten Holzes beträgt 4083 mg/kg Holz. In den Behälter werden 2,5 l des Lösungsmittels 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gegeben und das im Lösungsmittel getränkte Holz wird 10 Stunden stehen gelassen. Danach wird das Lösungsmittel aus dem Behälter abgelassen und das kontaminierte Holz zum zweiten Mal mit dem Lösungsmittel in einer Menge von 2 l während einer Zeitdauer von 8 Stunden getränkt. Das Lösungsmittel wird aus dem Behälter abgelassen und das Holz wird anschließend thermisch behandelt. Der Behälter wird unter Normaldruck auf eine Temperatur von 120°C erwärmt und das im Behälter befindliche Holz 8 Stunden bei dieser Temperatur behandelt. Die sich bildenden Dämpfe werden durch thermische Bewegung abgeführt und kondensiert. Das Kondensat wird der Verfahrensstufe der destillativen Aufarbeitung des Lösungsmittels zugeführt. Nach Abschluß der thermischen Behandlung wird das gereinigte Holz aus dem Behälter entnommen. Der PAK-Wert des gereinigten Holzes beträgt 24 mg/kg Holz. Dieser Wert entspricht einer Dekontaminationsrate von 99,4%.

Beispiel 3

Teerölbelastetes Holz (Eisenbahnholzschwellen) wird auf eine Größe von 1 cm bis 12 cm Länge zerkleinert und in einer Menge von 0,8 kg in einen verschließbaren, beheizbaren Behälter mit einem Nutzvolumen von 5 l gegeben. Der PAK-Wert des kontaminierten Holzes

beträgt 5631 mg/kg Holz. In den Behälter werden 4 l eines Extraktionsmittels, bestehend aus 80 Gew.-Teilen NMP und 20 Gew.-Teilen Wasser, gegeben und das im Extraktionsmittel getränkte Holz wird 8 Stunden stehen gelassen. Danach wird das Extraktionsmittel abgelassen und das kontaminierte Holz wird einer thermischen Behandlung unterzogen. Der Behälter wird unter Normaldruck innerhalb von 45 Minuten auf eine Temperatur von 190°C erwärmt. Danach wird das im Behälter befindliche Holz weiter eine Stunde lang bei einer Temperatur von 190°C und einem Unterdruck von $18 \cdot 10^2$ Pa behandelt. Der während der thermischen Behandlung sich bildende Lösungsmitteldampf wird abgezogen, kondensiert und das Kondensat wird der Verfahrensstufe der destillativen Aufarbeitung des Lösungsmittels zugeführt. Nach Abschluß der thermischen Behandlung wird das gereinigte Holz aus dem Behälter entnommen. Der PAK-Wert des gereinigten Holzes beträgt 51 mg/kg Holz. Dieser Wert entspricht einer Dekontaminationsrate von 99,7%.

Beispiel 4

Mit 2-Naphthol belastetes Holz (Balken aus einer chemischen Produktionsanlage) wird auf eine Größe von 1 cm bis 12 cm Länge zerkleinert und in einer Menge von 1 kg in einen verschließbaren, beheizbaren Behälter mit einem Nutzvolumen von 10 l gegeben. Der 2-Naphthol-Wert des kontaminierten Holzes beträgt 133 g/kg Holz. In den Behälter werden 5 l eines Extraktionsmittels, bestehend aus 80 Gew.-Teilen NMP und 20 Gew.-Teilen Wasser, gegeben und das im Extraktionsmittel getränkte Holz wird 8 Stunden stehen gelassen. Danach wird das Extraktionsmittel aus dem Behälter abgelassen und das kontaminierte Holz wird einer thermischen Behandlung unterzogen. Der Behälter wird unter Normaldruck innerhalb einer Zeitdauer von 40 Minuten auf eine Temperatur von 165°C erwärmt. Danach wird das im Behälter befindliche Holz weiter 1,5 Stunden lang bei einer Temperatur von 165°C und einem Unterdruck von $14 \cdot 10^2$ Pa behandelt. Der während der thermischen Behandlung sich bildende Lösungsmitteldampf wird abgezogen, kondensiert und das Kondensat wird der Verfahrensstufe der destillativen Aufarbeitung des Lösungsmittels zugeführt. Nach Abschluß der thermischen Behandlung wird das gereinigte Holz aus dem Behälter entnommen. Der ermittelte Naphtholwert des gereinigten Holzes beträgt 4 g/kg Holz. Dieser Wert entspricht einer Dekontaminationsrate von 97%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von mit organischen Schadstoffen kontaminiertem Holz oder Holzabfällen durch Extraktion mittels eines organischen Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß

a) das zerkleinerte Holz in einer ersten Verfahrensstufe mit einem Lösungsmittel aus der Gruppe der 2-Pyrrolidone oder γ -Butyrolacton einzeln oder als Gemisch oder mehreren dieser Lösungsmittel mit Wasser mit einem Lösungsmittelanteil von > 50% während einer Zeitdauer von mindestens 8 Stunden in einem Behälter ein- oder mehrmals behandelt wird, wobei nach jeder Behandlung das verunreinigte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgetrennt wird

und

b) das noch mit dem Extraktionsmittel beladene Holz in einer zweiten Verfahrensstufe auf eine Temperatur von mindestens 75°C erhitzt wird und diese Temperatur während einer Zeitdauer von mindestens einer Stunde aufrechterhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung der Verfahrensstufe b) bei Temperaturen von 100°C bis 200°C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verfahrensstufe b) die Behandlung erst unter Normaldruck erfolgt und nach dem Ansteigen der Temperatur auf einen Wert von über 150°C ein Unterdruck von $6 \cdot 10^2$ Pa bis $20 \cdot 10^2$ Pa angelegt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verfahrensstufe b) eine zusätzliche Luftzirkulation erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsdauer in der ersten Verfahrensstufe a) jeweils bis zu 16 Stunden beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch nach einer oder mehreren Behandlungen destillativ aufgearbeitet und der Destillationsrückstand als Sondermüll deponiert oder verbrannt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Einsatzmenge an Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in Abhängigkeit vom PAK-Gehalt zwischen 3 l/kg und 6 l/kg Holz beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Lösungsmittels im Lösungsmittelwassergemisch > 70 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Extraktionsmittel im Kreislauf gefahren wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als 2-Pyrrolidone N-Alkyl-2-pyrrolidone oder Alkyl-2-pyrrolidone eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als N-Alkyl-2-pyrrolidone N-Methyl- oder N-Ethyl-2-pyrrolidon eingesetzt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkyl-2-pyrrolidone 3-Methyl- oder 5-Methyl-2-pyrrolidon eingesetzt werden.